

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11260360
PUBLICATION DATE : 24-09-99

APPLICATION DATE : 11-03-98
APPLICATION NUMBER : 10059545

APPLICANT : TOSHIBA BATTERY CO LTD;

INVENTOR : YAMANE TETSUYA;

INT.CL. : H01M 4/32 H01M 4/52 H01M 4/62 H01M 10/30

TITLE : POSITIVE ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND ALKALINE STORAGE BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate formation of a conductive matrix and to improve availability and charging efficiency under a high temperature environment by including Yb in a layer formed on the surface and formed of a Co compound principally.

SOLUTION. A layer principally consisting of a Co compound is formed at least in a part of a positive electrode, while grain principally consisting of nickel hydroxide is contained and the layer contains Yb. The grain consisting principally of nickel desirably contains one or more kind of element selected from Zn, Co, Yb, and elements forming an eutectic mixture with nickel hydroxide are preferable as these elements. In nickel hydroxide, a full width at half maximum(FWFM) of a peak in the (101) face in powder X-ray diffraction (Cu-K α , 2 θ) is preferably 0.8 degree or. In the layer consisting principally of a cobalt compound, the preferred content of Yb is 0.1-10.0 wt.% to the grain principally consisting of nickel hydroxide.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-260360

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

4/52

4/52

4/62

4/62

C

10/30

10/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-59545

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月11日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 10 号

(72) 発明者 若林 誠

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 10 号 東芝
電池株式会社内

(72) 発明者 山根 哲哉

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 10 号 東芝
電池株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外 6 名)

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極及びアルカリ蓄電池

(要) 【要約】

【課題】 充電時にリチウムの形成を容易に行うことができ、利用時及び高温環境下における充電効率が向上されたアルカリ蓄電池用正極を提供することを目的とする。

【解決手段】 表面が少なくとも一部にコバルト化合物を主体とする層が形成され、かつ水酸化ニッケルを主成分とする粒子を含むアルカリ蓄電池用正極であって、前記層はイッテルビウムを含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面の少なくとも一部にコバルト化合物を主体とする層が形成され、かつ水酸化ニッケルを主成分とする粒子を含むアルカリ蓄電池用正極であって、前記層はイッテルビウムを含有することを特徴とするアルカリ蓄電池用正極。

【請求項2】 前記粒子は、亜鉛、コバルト及びイッテルビウムから選ばれる少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項3】 前記水酸化ニッケルは、粉末X線回折($\text{Cu-K}\alpha$, 2θ)の(101)面におけるピークの半価幅(FWHM)が0.8deg以上であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項4】 表面の少なくとも一部にコバルト化合物を主体とする層が形成され、かつ水酸化ニッケルを主成分とする粒子を含む正極を備えたアルカリ蓄電池であって、前記層はイッテルビウムを含有することを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項5】 前記粒子は、亜鉛、コバルト及びイッテルビウムから選ばれる少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項4記載のアルカリ蓄電池。

【請求項6】 前記水酸化ニッケルは、粉末X線回折($\text{Cu-K}\alpha$, 2θ)の(101)面におけるピークの半価幅(FWHM)が0.8deg以上であることを特徴とする請求項4記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、水酸化ニッケルを活物質として含むアルカリ蓄電池用正極及びこの正極を備えたアルカリ蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、高容量タイプのアルカリ蓄電池の正極には、主に、水酸化ニッケル粒子に導電剤、結着剤及び水を添加、混合してペーストを調製し、このペーストをスポンジ状金属多孔体、金属繊維マットのような三次元構造の導電性芯体に充填することにより製造されるペースト式正極が使用されている。このペースト式正極は、前記導電性芯体の多孔度及び平均粒径が焼結式正極に比べて大きいために活物質の充填が容易で、かつ充填量を増加させることができるという利点を有する。

【0003】ところで、近年、携帯型コンピュータに使用されるCPUの高速化が進んできており、それに伴いCPUの発熱量が増大するため、これの近隣に存在するアルカリ蓄電池は常温よりもかなり高い温度環境下にさらされることとなる。

【0004】高温環境下でアルカリ蓄電池の性能を十分に引き出すためには、ペースト式正極における良好な導電マトリックスの確保と高温環境下での充放電効率の向上が必要である。

【0005】導電マトリックスは、通常、前記導電剤としてコバルトもしくはコバルト化合物を用い、このコバルトもしくはコバルト化合物を例えば初充電等でオキシ水酸化コバルトのような高次コバルト酸化物に変換することによって形成される。しかしながら、前記導電剤を活物質とは別に添加するという方法であると、導電剤の分散性に問題が残る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】一方、特開昭56-59460号公報には、表面がコバルト化合物で被覆された水酸化ニッケル粒子が開示されている。このような水酸化ニッケル粒子を用いると、導電マトリックスを均一に形成することが容易になる。しかしながら、高温環境下における特性の改善には不十分であった。

【0007】本発明は、導電マトリックスの形成を容易に行うことができ、利用率及び高温環境下における充電効率が向上されたアルカリ蓄電池用正極を提供しようとするものである。

【0008】また、本発明は、導電マトリックスの形成を容易に行うことができ、利用率及び高温環境下における充電効率が向上された正極を備え、サイクル寿命が長いアルカリ蓄電池を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るアルカリ蓄電池用正極は、表面の少なくとも一部にコバルト化合物を主体とする層が形成され、かつ水酸化ニッケルを主成分とする粒子を含むアルカリ蓄電池用正極であって、前記層はイッテルビウムを含有することを特徴とするものである。

【0010】また、本発明に係るアルカリ蓄電池は、表面の少なくとも一部にコバルト化合物を主体とする層が形成され、かつ水酸化ニッケルを主成分とする粒子を含む正極を備えたアルカリ蓄電池であって、前記層はイッテルビウムを含有することを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るアルカリ蓄電池用正極を詳細に説明する。

【0012】この正極は、表面の少なくとも一部にコバルト化合物を主体とする層が形成され、かつ水酸化ニッケルを主成分とする粒子を含む。前記層は、イッテルビウム(Yb)を含有する。

【0013】水酸化ニッケルを主成分とする粒子としては、無共晶の水酸化ニッケル粒子、亜鉛、コバルト及びイッテルビウムから選ばれる少なくとも1種の元素を含有する水酸化ニッケル粒子等を挙げることができる。このような元素を含有することによって、正極の高温での充電効率及びサイクル寿命をより一層向上することができる。前記粒子において、亜鉛、コバルト及びイッテルビウムから選ばれる少なくとも1種は、水酸化ニッケルと共晶していることが好ましい。亜鉛及びコバルトが共

晶された水酸化ニッケル粒子は、例えば、以下に説明する方法で作製することができる。金属ニッケルと、コバルトと亜鉛とを硫酸水溶液に溶解させ、ニッケル錯イオンおよびコバルト、亜鉛錯イオンを生成させた後、アンモニアを添加する。得られた溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下することによりコバルト及び亜鉛が共晶された水酸化ニッケル粒子を成長させ、前記粒子を得ることができる。

【0014】前記粒子の前記元素の含有量は、水酸化ニッケルを主成分とする粒子に対して0.1～10.0重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記含有量を0.1重量%未満にすると、正極の高温での充電効率およびサイクル寿命をさらに高めるという効果が得られなくなる恐れがある。一方、前記含有量が10.0重量%を越えると、水酸化ニッケル量が少なくなるため、容量が低下する恐れがある。前記含有量のより好ましい範囲は、0.5～8.0の重量%である。

【0015】前記水酸化ニッケルは、粉末X線回折(Cu-K α , 2 θ)の(101)面におけるピークの半幅(FWHM)が0.8deg以上であることが望ましい。前記水酸化ニッケルがこのような半幅を有するものであることによって、正極利用率、正極の高温での充電効率及びサイクル寿命を更に向上することができる。前記半幅のより好ましい範囲は、0.9～1.1degである。

【0016】前記水酸化ニッケルを主成分とする粒子は、球状もしくはそれに近似した形状を有することが好ましい。

【0017】前記水酸化ニッケルを主成分とする粒子は、平均粒径が5～30 μ m、タップ密度が1.8g/cm³以上であることが好ましい。

【0018】前記水酸化ニッケルを主成分とする粒子は、比表面積が25m²/g以下であることが好ましい。

【0019】前記層に含まれるコバルト化合物としては、例えば、水酸化コバルト、一酸化コバルト等を挙げることができる。

【0020】前記コバルト化合物を主体とする層は、水酸化ニッケルを主成分とする粒子に対するコバルト元素換算量が0.5～10重量%の範囲になるように前記粒子の表面に形成されることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記量を0.5重量%未満にすると、正極中の導電マトリックスが不均一になることによる正極利用率の低下が生じる恐れがある。一方、前記量が10重量%を越えると、正極中の水酸化ニッケル量が少なくなることによる放電容量の低下が生じる恐れがある。前記層の形成量のより好ましい範囲は、2.0～5.0の重量%である。

【0021】前記層のイッテルビウム含有量は、水酸化

ニッケルを主成分とする粒子に対して0.1～10.0重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記含有量を0.1重量%未満にすると、正極の利用率、特に高温環境下での正極利用率が低下する恐れがある。一方、前記含有量が10重量%を越えると、正極中の水酸化ニッケル量が少なくなることによる放電容量の低下が生じる恐れがある。前記含有量のより好ましい範囲は、0.2～5.0重量%である。

【0022】前記粒子は、例えば、以下に説明する方法で作製することができる。まず、水酸化ニッケルを主成分とする粒子を弱塩基領域にpHをコントロールした(例えば、pHが12)アルカリ水溶液中に浸漬する。一方、コバルト及びイッテルビウムを硫酸中に溶解させ、錯イオンを含む水溶液を調製する。前記水酸化ニッケル含有アルカリ溶液中に、前記コバルトとイッテルビウム混合溶液を徐々に滴下し、対流させつつ、水酸化ニッケル粒子表面に析出させ、水酸化コバルト及びイッテルビウムの混晶物で表面の少なくとも一部が被覆された水酸化ニッケルを主成分とする粒子を作製することができる。このような方法により得られた粒子に存在する混晶物の結晶構造は、水酸化コバルト中のコバルト原子がイッテルビウム原子で置換された形態をなしているものと推測される。

【0023】前記正極は、例えば、前記粒子及び結着剤を水の存在下で混練してペーストを調製し、前記ペーストを前記導電性基板に充填した後、乾燥し、圧延成形を施すことにより製造される。

【0024】前記結着剤としては、例えばフッ素樹脂(例えば、ポリテトラフルオロエチレン)、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩(例えば、ポリアクリル酸ナトリウム)、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールを挙げることができる。

【0025】前記導電性基板としては、例えば、スポンジ状多孔体、金属繊維マット、パンチドメタル、金属平板などを挙げることができる。

【0026】以下、本発明に係わる正極が組み込まれるアルカリ蓄電池を図1を参照して詳細に説明する。

【0027】有底円筒状の容器1内には、前述した構成の正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。中央に孔6を有する円形の第1の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット

ト8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0028】以下、前記負極4、セパレータ3およびアルカリ電解液について詳細に説明する。

【0029】1) 負極4 この負極4は、負極活物質、導電材、結着剤および水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより製造される。

【0030】前記負極活物質としては、例えば金属カドミウム、水酸化カドミウムなどのカドミウム化合物、水素等を挙げることができる。水素のホスト・マトリックスとしては、例えば、水素吸蔵合金を挙げることができる。

【0031】中でも、前記水素吸蔵合金は、前記カドミウム化合物を用いた場合よりも蓄電池の容量を向上できるため、好ましい。前記水素吸蔵合金は、格別制限されるものではなく、電解液中で電気化学的に発生させた水素を吸蔵でき、かつ放電時にその吸蔵水素を容易に放出できるものであればよい。例えば、 LaNi_5 、 MmNi_5 （Mmはミッシュメタル）、 LmNi_5 （LmはLaを含む希土類元素から選ばれる少なくとも一種）、これら含有のNiの一部をAl、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr、Bのような元素で置換した多元系系のも、またはTiNi系、TiFe系のもを挙げることができる。特に、一般式 $\text{LmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}$ （原子比 w, x, y, z の合計値は5.00≦ $w+x+y+z$ ≦5.50である）で表される組成の水素吸蔵合金は充放電サイクルの進行に伴う微粉化を抑制して充放電サイクル寿命を向上できるための好適である。

【0032】前記導電材としては、例えばカーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0033】前記結着剤としては、例えばポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸カリウムなどのポリアクリル酸塩、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素系樹脂、またはカルボキシメチルセルロース（CMC）等を挙げることができる。

【0034】前記導電性基板としては、例えばバンチドメタル、エキスパンデッドメタル、穿孔剛板、ニッケルネットなどの二次元基板や、フェルト状金属多孔体や、

スポンジ状金属多孔体などの三次元基板を挙げることができる。

【0035】前記負極の理論容量は、前記正極の理論容量に対して1.1～1.6倍の範囲であると良い。

【0036】3) セパレータ3 このセパレータ3としては、例えば、ポリアミド繊維製不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布に親水性官能基を付与したものを挙げることができる。

【0037】4) アルカリ電解液前記アルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム（NaOH）、水酸化リチウム（LiOH）、水酸化カリウム（KOH）、水酸化セシウム（CsOH）及び水酸化ルビジウム（RbOH）のうち少なくとも2種以上を含む水溶液を挙げることができる。

【0038】前記アルカリ電解液量と前記正極の理論容量との比率は、0.6～2.0 cm^3/Ah の範囲にすることが好ましい。

【0039】なお、前述した図1では負極4および正極2の間にセパレータ3を介して渦巻状に捲回し、有底円筒状の容器1内に収納したが、複数の負極および複数の正極の間にセパレータをそれぞれ介して積層物とし、この積層物を有底矩形筒状の容器内に収納してもよい。

【0040】以上詳述したように本発明に係るアルカリ蓄電池用正極は、表面の少なくとも一部にコバルト化合物を主体とする層が形成され、かつ水酸化ニッケルを主成分とする粒子を含み、前記層はイッテルビウムを含有することを特徴とするものである。このような正極は、好ましい形態を持つ導電マトリックスを形成することができるため、利用率、特に高温環境下での利用率を向上することができ、高温での充電効率を改善することができる。

【0041】本発明に係るアルカリ蓄電池は、表面の少なくとも一部にコバルト化合物を主体とする層が形成され、かつ水酸化ニッケルを主成分とする粒子を含む正極を備え、前記層はイッテルビウムを含有することを特徴とするものである。このような蓄電池は、正極中に好ましい形態を持つ導電マトリックスを形成することができるため、正極利用率、特に高温環境下での正極利用率を向上することができ、正極の高温での充電効率を改善することができる。その結果、前記蓄電池は、高温環境下においても長寿命を実現することができる。

【0042】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0043】＜水酸化ニッケル粒子の作製＞まず、金属ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）を硫酸水溶液に溶解させてニッケルと亜鉛錯イオンが生成された溶液を調製した。続いて、得られた溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下することにより亜鉛が共晶された水酸化ニッケル粒

子を作製した。この中和過程において、前記水酸化ナトリウム水溶液に対流を起こさせて水酸化ニッケル結晶を徐々に成長させ、かつ反応系の温度及びpHをコントロールすることにより半価幅の異なる3種類の粒子を得た。

【0044】得られた粒子中の水酸化ニッケルの粉末X線回折(Cu-K α , 2θ)における(101)面のピークの半価幅は、それぞれ0.5deg(粒子A)、0.8deg(粒子B)、1.1deg(粒子C)であった。また、前記各粒子A~C中の亜鉛の含有量は、5重量%であった。前記各粒子A~Cは、形状が球状で、気孔が少なかった。また、平均粒径が10 μ mで、タップ密度が2.2g/cm³であった。

【0045】なお、前記半価幅は、島津製作所の商品名がXD-3Aの粉末X線回折分析装置(管球はCu-K α)を用いて粉末X線回折(2θ)における回折図(例えば、図2に示す)を得て、この回折図の(101)面に相当する38.7deg付近のピークの半価幅を測定することによって算出した。前記平均粒径は得られた水酸化ニッケル粒子をレーザ法により粒度分布を測定し、その累積の50%から求めた。前記タップ密度は、SEISHIN CO., LTD.の商品名: SEISHIN TAPDENSER KYT3000を使用し、その容器(容量: 20cm³)内に得られた水酸化ニッケル粒子を充填した後、200回のタッピングを行って測定することにより求めた。

【0046】(実施例)〈正極の作製〉コバルトとイッテルビウムを硫酸中に溶解させ、錯イオンを含む水溶液を調製した。一方、pHを12にコントロールした水溶液中に前記粒子Cを浸した。この粒子C含有アルカリ水溶液中に、前記コバルトとイッテルビウムの混合溶液を徐々に滴下し、対流させつつ、前記粒子Cの表面に析出させ、水酸化コバルト及びイッテルビウムからなる層で表面が被覆され、かつ亜鉛が共晶された水酸化ニッケル粒子を作製した。前記層は、粒子Cに対するコバルト元素換算量が5重量%になるように前記粒子Cの表面に形成させた。また、前記層のイッテルビウム量は、粒子Cに対して3重量%であった。

【0047】次いで、この表面層形成水酸化ニッケル粒子100重量部に、結着剤(カルボキシメチルセルロース、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン))を1.0重量部添加し、純水と共に混練することによりペーストを調製した。このペーストを多孔度96%、平均孔径200 μ mのニッケルメッキ金属多孔体に充填した後、乾燥し、所定の厚さにプレスすることによりペースト式ニッケル正極を作製した。

【0048】〈負極の作製〉市販のMm(ミッシュ・メタル; 希土類元素の混合物)、Ni、Co、Mn、Alを重量比でそれぞれ4.0:0.4:0.3:0.3の割合になるように秤量した後、高周波溶解炉で溶解し、その溶湯を冷却することによりMmNi_{4.0}Co_{0.4}M

n_{0.3}Al_{0.3}の組成からなる合金インゴットを作製した。つづいて、前記合金インゴットを機械粉碎し、篩分けすることにより粒径50 μ m以下の水素吸蔵合金粉末とした。ひきつづき、この水素吸蔵合金粉末97重量%に結着剤(カルボキシメチルセルロース、カーボン、PTFE)を3重量%と、水を加えてペーストを調製した。その後、前記ペーストをパンチドメタルに塗布し、乾燥し、成形することにより負極を作製した。

【0049】得られた正極および負極の間に親水処理したポリプロピレン不織布からなるセパレータを配置し、渦巻状の電極群を作製した。前記電極群を金属容器に収納した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムからなるアルカリ電解液を前記容器内に収容し、金属蓋体等の各部材を用い、AAサイズで、理論容量が1300mAhの円筒形ニッケル水素蓄電池を組み立てた。

【0050】(比較例1)以下に説明するような正極を用いること以外は、実施例と同様なアルカリ蓄電池を組み立てた。

【0051】まず、コバルトを硫酸中に溶解させ、錯イオンを含む水溶液を調製した。一方、pHを12にコントロールした水溶液中に前記粒子Aを浸した。この粒子A含有アルカリ水溶液中に、前記硫酸水溶液を徐々に滴下し、対流させつつ、前記粒子Aの表面に水酸化コバルトを析出させ、水酸化コバルトからなる層で表面が被覆され、亜鉛が共晶された水酸化ニッケル粒子を作製した。

【0052】前記層は、粒子Aに対するコバルト元素換算量が5重量%になるように前記粒子Aの表面に形成させた。得られた粒子から実施例1と同様にして正極を作製した。

【0053】(比較例2)以下に説明するような正極を用いること以外は、実施例と同様なアルカリ蓄電池を組み立てた。

【0054】まず、前記粒子Bの表面に前述した比較例1と同様にして水酸化コバルトからなる層を前記粒子Bに対するコバルト元素換算量が5重量%になるように形成した。得られた粒子から実施例1と同様にして正極を作製した。

【0055】(比較例3)以下に説明するような正極を用いること以外は、実施例と同様なアルカリ蓄電池を組み立てた。

【0056】まず、前記粒子Cの表面に前述した比較例1と同様にして水酸化コバルトからなる層を前記粒子Cに対するコバルト元素換算量が5重量%になるように形成した。得られた粒子から実施例1と同様にして正極を作製した。

【0057】(比較例4)以下に説明するような正極を用いること以外は、実施例と同様なアルカリ蓄電池を組み立てた。

【0058】比較例3で説明したのと同様な水酸化コバルト層形成水酸化ニッケル粒子に、水酸化ニッケルに対しYb元素換算量で3重量%になるように Yb_2O_3 粉末を添加し、さらに1.0重量部の結着剤(カルボキシルメチルセルロース、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン))を添加し、純水と共に混練することによりペーストを調製した。このペーストを実施例1説明したのと同様なニッケルメッキ金属多孔体に充填した後、乾燥し、所定の厚さにプレスすることによりペースト式ニッケル正極を作製した。

【0059】得られた実施例および比較例1~4の蓄電池について、25℃、15時間のエージングを行い、0.1CmAの電流量で15時間充電し、30分間の休止をおいて1.0CmA/1.0Vのカットの放電して初充放電を行った。

【0060】初充放電が施された実施例および比較例1~4の蓄電池を25℃下で0.5CmAの電流で120%の深度まで充電し、1.0CmA/1.0Vのカットの放電を行った。この時の放電容量から正極利用率を求め、その結果を図3に示す。

【0061】また、前記放電容量を25℃の基準容量とし、その後、60℃において25℃の場合と同様な条件で充放電を行い、その放電容量の基準容量に対する比率を求め、これを60℃における充電効率とした。得られた充電効率と前記正極利用率の積から実充電効率を算出し、その結果を図4に示す。

【0062】さらに、実施例および比較例1~4の蓄電池について、1C(-dV)充電を行った後、1Cで放電する充放電サイクルを行い、放電容量が1サイクル目の放電容量の60%に達するまでのサイクル数を測定し、その結果を図5に示す。

【0063】図3から明らかなように、水酸化ニッケルを主成分とする粒子の表面に形成された水酸化コバルト層中にイッテルビウムが存在している実施例の二次電池は、前記層にイッテルビウムが存在していない比較例1~3の二次電池及び前記層にイッテルビウムが存在しておらず、代わりに Yb_2O_3 粉末が添加されている比較例4の二次電池に比べて利用率が高いことがわかる。これは、実施例の二次電池の正極において導電マトリックスの形成が容易に行われたためであると推測される。

【0064】図4から明らかなように、実施例の二次電池は、比較例1~4の二次電池に比べて正極の高温での実充電効率が高いことがわかる。

【0065】さらに、図5から明らかなように、実施例の二次電池は、比較例1~4の二次電池に比べてサイクル寿命が長いことがわかる。

【0066】また、図3~図5から、水酸化ニッケルの半価幅が広がるほど利用率、実充電効率およびサイクル寿命が高くなることがわかる。

【0067】なお、前記実施例では、水酸化ニッケル粒子に亜鉛を共晶させたが、コバルトか、もしくはイッテルビウム、あるいは両者を水酸化ニッケル粒子に共晶させても同様な効果を得ることができる。

【0068】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、導電マトリックスの形成が容易で、利用率が高く、高温環境下における充電効率に優れたアルカリ蓄電池用正極を提供することができる。また、本発明によれば、導電マトリックスの形成が容易で、利用率が高く、高温環境下における充電効率に優れた正極を備え、高温においてもサイクル寿命の長いアルカリ蓄電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアルカリ蓄電池の一例(例えば、円筒形アルカリ蓄電池)を示す部分切欠斜視図。

【図2】水酸化ニッケルの粉末X線回折($Cu-K\alpha$, 2θ)の回折図の一例を示す特性図。

【図3】実施例1及び比較例1~4のアルカリ蓄電池における正極利用率を示す特性図。

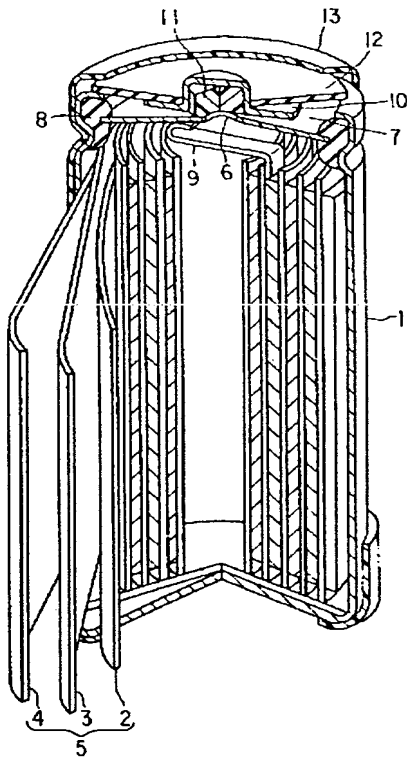
【図4】実施例1及び比較例1~4のアルカリ蓄電池における正極の60℃の充電効率を示す特性図。

【図5】実施例1及び比較例1~4のアルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を示す特性図。

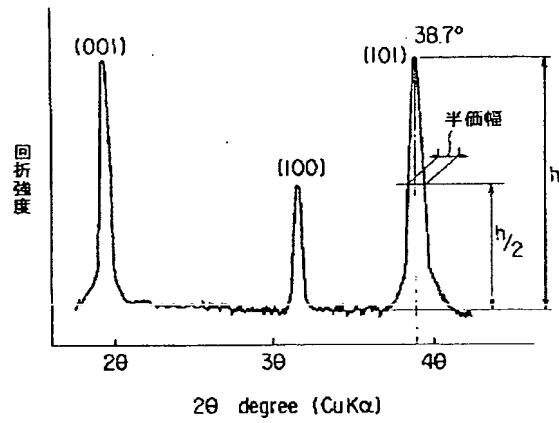
【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 4…負極、
- 5…電極群、
- 7…封口板。

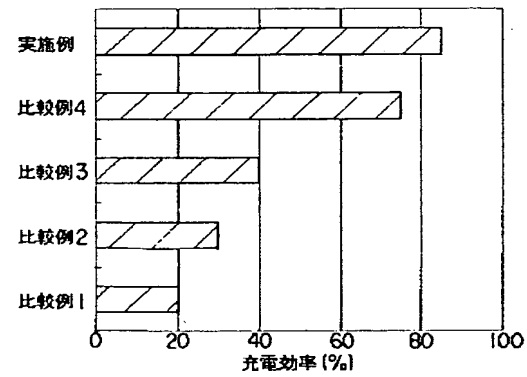
【図1】



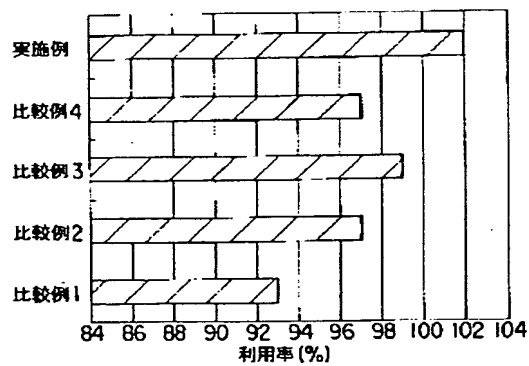
【図2】



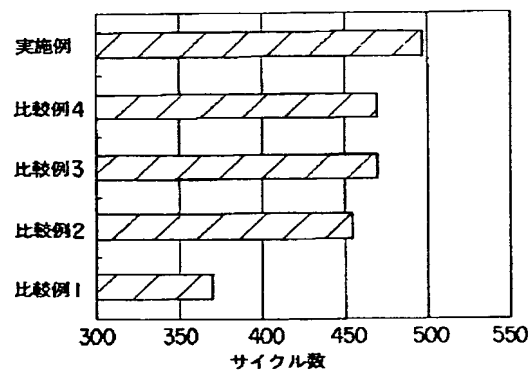
【図4】



【図3】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.